

食洗協シリーズ

6

殺菌・消毒に活躍する 次亜塩素酸ナトリウム

(追補版付き)

次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価

殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム

目 次

1. はじめに	1
2. 実用化の歴史は百年以上	2
3. 原料は塩素と水酸化ナトリウム	3
3.1 塩素 (Cl_2) の製法、性状、用途	3
3.2 水酸化ナトリウム (NaOH) の製法	5
3.3 水酸化ナトリウムの性状、用途	8
4. 次亜塩素酸ナトリウムの製法	9
5. 性状と分解の種類	11
6. 殺菌のメカニズム	12
7. 殺菌力とpH／温度の関係	13
7.1 殺菌力とpHの関係	13
7.2 殺菌力と温度の関係	14
8. 各種細菌に対する殺菌効果	16
9. 人体／魚類への毒性	20
10. 選択のポイント	21
10.1 不純物の少ないもの	21
10.2 安定性のよいもの	23
10.3 簡単な選択ポイント	24
11. 食品衛生面での使用	25
11.1 食品原材料の殺菌処理	25
11.2 製造器具・機器の殺菌・漂白処理	25
11.3 作業場内の殺菌処理	26
11.4 靴・作業衣などの殺菌・漂白処理	28
11.5 食品製造水の殺菌処理	28
12. 医療衛生面での使用	29
12.1 医療器具の消毒	29
12.2 白衣、リネン類の消毒と漂白	29
12.3 HBウイルスの消毒	29
13. その他の使用	31
13.1 飲用水の消毒	31
13.2 遊泳プールの水の消毒	31
14. おわりに	32
言葉の解説	33
参考図書・文献	34
参考資料 次亜塩素酸ナトリウムの製品安全データシート (MSDS)	35

追補版 次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価

目 次

1. はじめに	41
2. 評価対象とした条件設定など	42
3. 水生生物に対する影響	43
4. 排水中での推定濃度とリスク評価	44
5. まとめ	46
参考文献 等	47

1. はじめに

殺菌・消毒法には、古くから洗浄、加熱、乾燥、光学的照射、化学薬剤処理などいろいろありますが、これらの方法は多くの先覚者たちによって改良に改良が加えられ、実用化されてきました。

なかでも、もっとも初歩的ながら、効果的に広く利用されている処理方法に、加熱処理法があります。しかし、この殺菌処理方法は、対象によっては必ずしも効果的であるとはいえません。もちろん、他の殺菌処理方法についても同じことがいえます。このため、殺菌処理方法を選定する場合は、目的に合ったものを選ぶことが大切です。

塩素が、微生物に対して殺菌力があることをコッホが見い出して以来、幾多の変遷を経て、塩素系殺菌剤が食品衛生・環境衛生・医療衛生面で広く使われてきています。この塩素系殺菌剤のなかで、利用価値が高く、かつ手軽に得られる次亜塩素酸ナトリウムが、その代表選手であるといえましょう。

日本食品洗浄剤衛生協会の中に設けた洗剤・漂白剤委員会では、これらの点に着目し、食品衛生関係者をはじめ、殺菌・消毒に関心のある方々に参考になることを願い、小冊子を作成することにいたしました。

本書ではまず、次亜塩素酸ナトリウムの歴史、原料、製造法、性状などについて説明し、続いて、次亜塩素酸ナトリウムの殺菌メカニズムや殺菌力、選択方法、利用方法などについて解説します。

ご一読の上、殺菌消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウムについてご理解いただけるならば、幸いに存じます。

2. 実用化の歴史は百年以上

1774年、スウェーデンの K.W.Scheele によって塩素が発見されました。この塩素は、最初パルプの脱色剤として用いられ、塩素水の形で販売されていました。1798年、イギリスのグラスゴーに大規模工場が建設され、初めてクロール石灰が合成され、これはその後さらし粉として著名になり、1854年ロンドンの下水の脱臭に使われました。

この塩素をさらに安定にし、しかもそのすぐれた殺菌効果をいつでもすぐに引き出せるようにするための努力が重ねられてきました。1851年に C.Watt が海水の電気分解によって次亜塩素酸ナトリウムを作り出せることを知り、またコッホは微生物に対して殺菌力があることを発見しました。1886年、米国公衆衛生協会は、次亜塩素酸ナトリウムを殺菌剤として用いることを発表しています。また、はじめて水道の水を殺菌して供給したのはアメリカで、当時はさらし粉を用いていました。

次亜塩素酸ナトリウムは、1949年米国薬局方第13版 p.495~496 に Sodium Hypochlorite Solution として規定されています。

わが国では、1953年（昭和28年）に（株）オーヤラックスが製造した次亜塩素酸ナトリウムがはじめて法定代用消毒薬に指定され、飲用水などの殺菌消毒剤として使用されました。その後、食品衛生法にもとづき、食器・調理器具等の殺菌剤として食品添加物（殺菌料）に指定され、今日、広く食品業界の分野に用いられています。

また一方、次亜塩素酸ナトリウムは漂白という面にも使用され、繊維関係業界では、早くから漂白剤として使用されていました。

特に、わが国では、戦後 GHQ の指導により、次亜塩素酸ナトリウムが、牛乳加工における殺菌処理剤として、また、手指の消毒剤、乳房の温湿布用殺菌剤、ミルカー・輸送缶の殺菌剤、飲用水の消毒剤として重要な役割りを果してきました。この時期は、わが国の食品衛生の歴史を語る上で重要な一過程であったといえます。

3. 原料は塩素と水酸化ナトリウム

次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) は、塩素 (Cl₂) と水酸化ナトリウム (苛性ソーダ、NaOH) とを 15℃以下で化学反応させて作ったものです。このために、次亜塩素酸ナトリウムは良い面でも悪い面でも、塩素および水酸化ナトリウムのもつ化学的性状を顕著に示すので、塩素の性質、水酸化ナトリウムの性質をよく知っておくことが大切です。そのために、以下簡単に塩素および水酸化ナトリウムの性状を説明します。

3.1 塩素 (Cl₂) の製法、性状、用途

(1) 塩素の製法

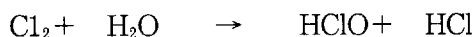
塩素の発見者は、K.W.Scheeleで1774年に発見しました。



1810年に H.Davy がこれをひとつの元素と認め、Chlorine と称しました。1807年に H.Davy が溶融している食塩を電気分解して金属ナトリウムと塩素ガスを作ることに成功した後、1851年には、C.Watt により、工業的に食塩水よりアルカリおよび塩素を製造することが試みられました。その後、急激な発展をとげ、塩素はすべて塩化アルカリ水溶液の電気分解によって製造されるようになり、今日にいたっています。

(2) 物理的性状

塩素は常温において黄緑色のガス体で、空気より 2.5 倍重く、常温において 6～8 気圧に圧縮した場合、または、大気下において零下 35～40℃に冷却した場合に液化します。液体塩素は黄色清明な液体であって、0℃において液体塩素 1Kg より約 300L の塩素ガスが得られます。塩素は水、アルコールおよびその類似液体に容易に溶解します。



(3) 化学的性状

(1) 塩素は大部分の元素と化合し、また多くの化合物とも反応します。このため、天然には遊離の状態で存在することはきわめてまれです。

食塩（主成分は塩化ナトリウム、NaCl）は代表的な塩素化合物といえます。

(2) 塩素は種々の有機物と置換あるいは付加します。また、いろいろな化合物の合成に利用されます。

(3) 塩素は湿った環境ではきわめて腐蝕性の大きいガス体であって、大部分の金属と

結合します。この作用は単に塩素化反応にとどまらず、続いて酸化反応を呈します。

- (4) 完全に乾燥している塩素は、ほとんど反応しないので鉄製容器（ボンベ）に収蔵して使用します。
- (5) 塩素は植物に対して大きな破壊作用を呈し、微量の塩素によって葉の原形質は破壊され、黄色に変化し枯死することがあります。

(4) 生理作用

塩素は呼吸器を刺激し、催涙効果を伴い、吸入直後に中毒症状を呈することが特徴であり、空気 1L 中 0.25mg の濃度中に 30 分間存在すると死にいたることがあります。

(5) 細菌化学的特性

塩素は水と化合することによって強い殺菌作用を有します。

(6) 用 途

塩素には下記の用途があります。

- (1) 直接利用……………殺菌・漂白等の利用
 - (2) 塩素化合物の合成……………塩酸、サラシ粉、次亜塩素酸ナトリウム、
各種金属の塩化物、合成樹脂など
 - (3) 製造工程中に塩素を利用するもの……………マグネシウム、金属チタン等
- このほか、各種中間製品の合成にも用いられます。

3.2 水酸化ナトリウム (NaOH) の製法

苛性ソーダの正式名を水酸化ナトリウムといい、食塩水の電気分解で製造されています。この電気分解法（略して電解法と以下称します）には、大別して隔膜法とイオン交換膜法の2種類があり、その製造フローを図-1に示します。

なお、水銀を陰極に用いる水銀法は、昭和61年6月をもってすべて廃止されました。

食塩水を電解して水酸化ナトリウム、塩素、水素を製造する食塩電解法は電気化学工業的製法のひとつです。1800年、英国のクルックシャンク（Cruick Shank）は、電池を用いて食塩水を電気分解し、はじめて水酸化ナトリウムと塩素を得ました。しかし、安定な直流が得られないことから、発見の段階で留まっていましたが、ドイツのジーメンス

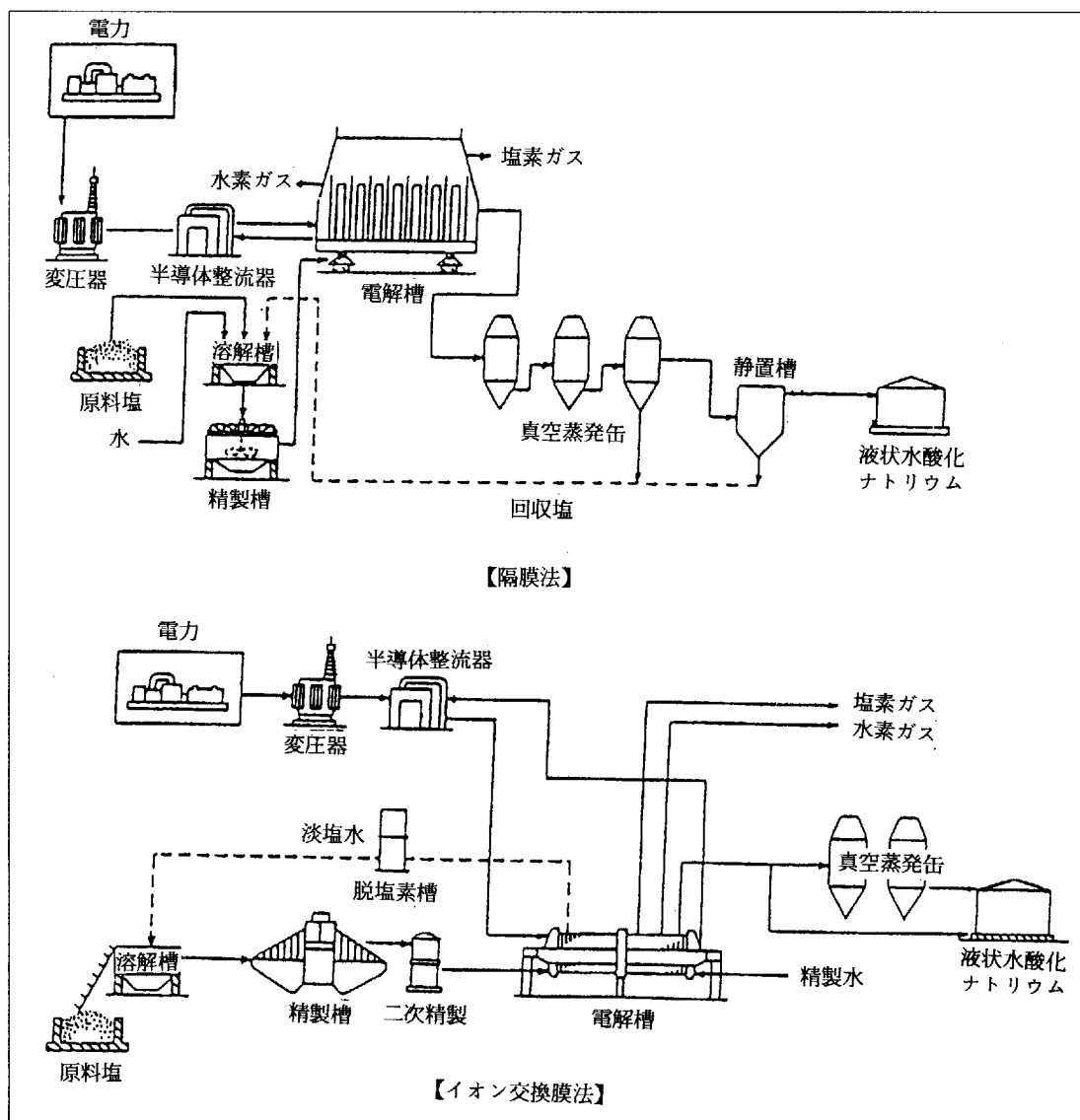


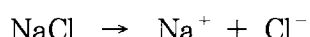
図-1 水酸化ナトリウムの製造法

(Siemens) が 1866 年にダイナモを発明し、大電流が得られたことにより電気化学工業として発展しました。

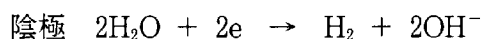
以下、隔膜を使わない場合の電気分解の現象と、隔膜法、イオン交換膜法について説明します。

【隔膜を使わない場合の電気分解の現象】

食塩すなわち塩化ナトリウムは、水の中で電離して Na^+ (ナトリウムイオン) と Cl^- (塩化物イオン) に分かれて存在しています。



この食塩水に陰陽両極を挿入して電解すると、次の反応が起こります。

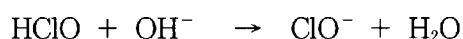


陽極では塩素ガスが発生し、食塩水に溶けない量がガスとして食塩水から出ていきます。一方、陰極では水の電気分解と同じ電極反応が起こり、水素と水酸化物イオンが生成します。水酸化物イオンは陽極で生成する塩化物イオンの対イオンであるナトリウムイオンと一緒にになり、水酸化ナトリウムを生成することになります。

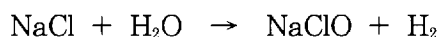
しかし、陽極と陰極の間に仕切りがない場合、陽極で生成した塩素と陰極で生成した水酸化物イオンは、次式で示す反応で次亜塩素酸と塩化物イオンに分解します。



pH が高くなると次式の極めて速い中和反応が起こります。



最終的には次亜塩素酸(HClO)を経由して次亜塩素酸イオン (ClO^-) が生成します。全体の反応をまとめると以下のようになり、反応効率もよくありません。



この問題を解決した工業的規模の電解法として、隔膜法とイオン交換膜法があり、以下に説明します。

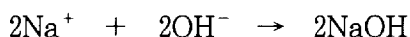
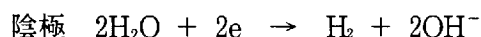
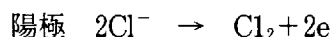
【隔膜法】

上に説明しましたように、食塩水に陰陽両極を挿入して電解すると次の反応が起こります。

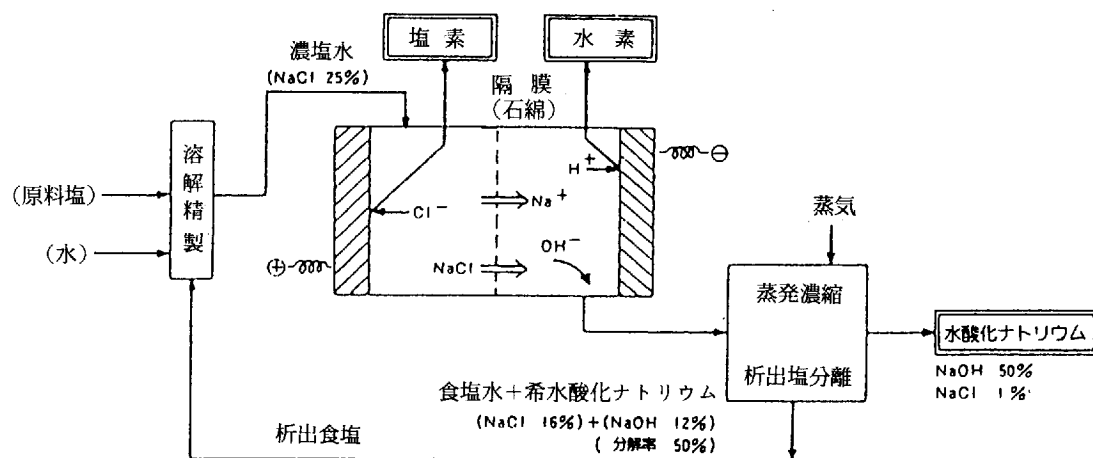


この際両極間に適当な隔膜を使用すれば、水酸化ナトリウム、塩素と水素を分離製造できます。

陽極として黒鉛電極あるいは不溶性電極（チタン表面をルテニウム等の金属酸化物で被覆したもの）を、陰極には鉄製金網等を用い、隔膜として石綿を陰極金網に接触させて取り付けます。図－２に示した隔膜法の模式図のように、陽極側から精製した食塩水を流した状態で、電気を通じると先に示したのと同様な反応が生じます。



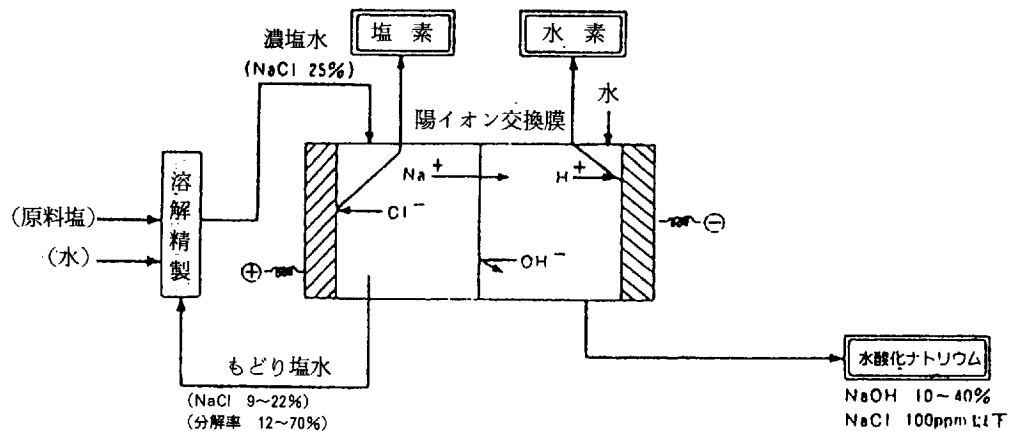
陰極で生成した NaOH は、未反応の食塩とともに電解槽陰極室から排出されます。この NaOH 水溶液は、未反応の食塩を 15～18% 含んでいます。これを蒸発缶に移し濃縮することにより食塩を分離するとともに、45% 以上の水酸化ナトリウム溶液が得られ、さらに煮詰めて固形の水酸化ナトリウムを作ります。



図－２ 隔膜法の原理

【イオン交換膜法】

上記の隔膜の代わりに陽イオン交換膜を使用し、隔膜法に用いる食塩水をさらに精製して得た食塩水を陽極室に入れ、食塩水中のナトリウムイオンと水だけが膜を透過して陰極室に入り、陰極室で生成した水酸化物イオンと反応し NaOH 水溶液が生成します。この場合、未反応の食塩水は陽極室からそのまま排出されます。陽極室から陰極室へ膜を透過してくる水の量が不十分なので、陰極室に純水を通じ効率よく水酸化ナトリウムを回収します。このような反応では、陰極室で生成した水酸化ナトリウム溶液には食塩を含まないので、固液分離を必要としない単純な濃縮が行え、種々の濃度の液体水酸化ナトリウムが得られます。さらに煮詰めて固形の水酸化ナトリウムを作ります。



図－３ イオン交換膜法の原理

3.3 水酸化ナトリウムの性状、用途

水酸化ナトリウムの市販品には、液体と固形があります。

純粋なものは無色透明、あるいは白色の固体であって、潮解性（注：固体が湿気を吸って溶ける性質）が強く、とくに皮膚、羊毛など動物性タンパク質を侵します。空気中に放置すると炭酸ガスを吸収して炭酸ソーダになります。用途としては、ビスコース人絹、石けん、紙、パルプ、染料、医薬品の製造、油脂や鉍油の精製、アルミナの製造等、多方面の産業にわたって使用されています。大口消費用には液体の製品が使用されます。

4. 次亜塩素酸ナトリウムの製法

塩素 (Cl_2) および水酸化ナトリウム (苛性ソーダ、 NaOH) を原料として、化学反応させて作り出されるものを次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) と呼んでいます。

では、次亜塩素酸ナトリウムとは、どんなもので、どの様な方法で作られるのか以下に説明します。

塩素を水に溶かすと次のような化学反応が起こり次亜塩素酸 (HClO) と塩酸 (HCl) ができます。



水酸化ナトリウムは、この反応の2つの生成物とほとんど完全に反応し、塩化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムを作ります。



[1] [2] [3] の3式を加えれば、



このように、次亜塩素酸ナトリウムは、水酸化ナトリウムを塩素化する方法で製造されており、その工程の一例を図-4に示します。

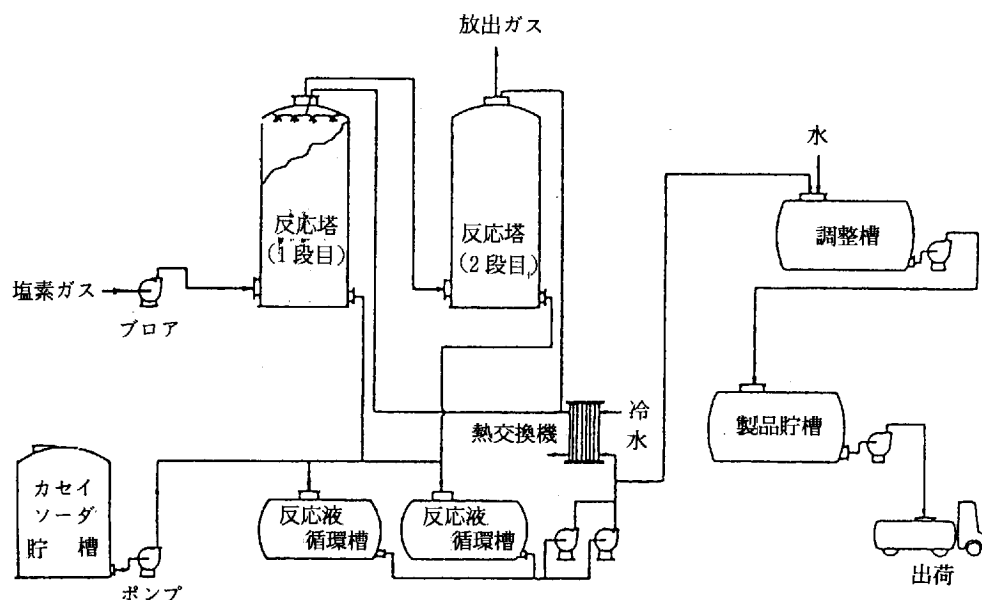
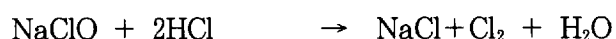
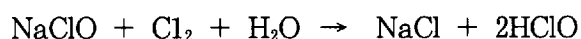


図-4 次亜塩素酸ナトリウムの製造工程

この反応で特に留意する点は過塩素化反応の制御です。塩素化反応の終点が過ぎた状態で、塩素を過剰に反応させると起こる反応で、この反応が進むと全ての次亜塩素酸ナトリウムが分解されてしまいます。

【過塩素化反応】



この過塩素化反応を防ぐため、具体的には以下の制御機構を講じています。センサーとして、酸化還元電位メーターあるいは pH メーターを反応槽に設置し、残存するアルカリ濃度を 0.1～1% に維持し、さらには適宜循環反応液を抜き取り、残存している水酸化ナトリウム液を化学分析により終点を求める等の管理をしています。

また塩素と水酸化ナトリウムの反応の際、次亜塩素酸ナトリウムの生成には多量の熱が発生します。この反応熱、そして供給塩素ガスの温度等により反応液の温度が 40℃ を超えると、次亜塩素酸ナトリウムが分解してしまう問題があるため、熱交換機などを用いて反応液を冷却します。このようにしてできた次亜塩素酸ナトリウムにイオン交換水など清浄な水を添加・希釈し、比較的自然分解の起こりにくい次亜塩素酸ナトリウム 13% 以下の濃度に調整して市場に出しています。

この場合、反応で副生する食塩を 12% 程度含んでいますが、ほとんどの使用目的には支障はありません。

上記の反応では、水酸化ナトリウム濃度が 16～20% 程度のものを用いていますが、水酸化ナトリウム濃度をより高くしそれに塩素を注入することにより、反応液中の次亜塩素酸ナトリウム濃度を高くした溶液を作り、これを冷却して食塩を析出させた、食塩含有量の少ない次亜塩素酸ナトリウム（低食塩次亜塩素酸ナトリウム）も市場に出してきました。

5. 性状と分解の種類

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、淡黄緑色の透明なアルカリ性液体で、塩素とは異なる不快臭をもち、比重は1.20 (12.28wt%, 20℃)。金属、空気、熱、光などにきわめて不安定であるため、できるだけ冷暗所に貯蔵することが必要です。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、塩酸 (HCl) を加えて溶液のpHを下げていくと、pHが約5を中心として下記のようなpHに応じた平衡ができます。

アルカリ性では $\text{NaClO} = \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$

pH5 前後では HClO が主体

酸性にしていくと $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

図-5 に各平衡において生成する物質の分布と pH との関係を示します。pH 約5では、次亜塩素酸 (HClO) がほぼ100%占めており、pHが高くなるに従い HClO 量が減少して次亜塩素酸イオン (ClO^-) が増加します。市販されている次亜塩素酸ナトリウム溶液は遊離アルカリを含み pHが11以上と高く、ほとんどが次亜塩素酸イオン (ClO^-) です。pH5より低くなると塩素ガスが発生し、塩素の溶解度 (例えば 25℃で 0.64g/100g 水) 以上になると溶液から噴出してきます。家庭用と同様、業務用でも次亜塩素酸ナトリウム系漂白剤類には「まぜるな危険」の注意表示を表示し、酸性製品との混合使用および他の洗浄剤との併用を禁止しています。

各種分解時の反応式は表-1 に示しました。

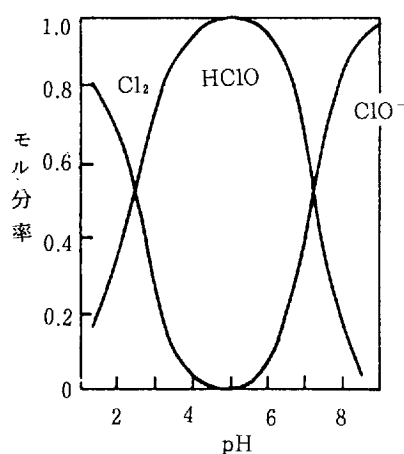


図-5 pH と成分

表-1 次亜塩素酸ナトリウムの分解の種類

種 類	分解反応式
自然分解	$3\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$
	$2\text{NaClO} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{O}_2$
酸 分 解	$\text{NaClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HClO}$
	$\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

6. 殺菌のメカニズム

殺菌剤が微生物に作用する殺菌のメカニズムは、殺菌剤と微生物の種類によって異なりますが、(1) 細胞構造の機械的破壊、(2) 遺伝子構造の物理的、化学的損傷、(3) 酵素活性の不活性化、(4) 膜透過系の攪乱のいずれか、あるいは複合的に作用して死あるいは不活性化をもたらすといわれています。一方、細菌の立場からすれば、細胞壁の透過性が殺菌剤の効果に大きく影響するとみられています。

次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌メカニズムについての従来の理論的な説明は、「発生期の酸素」によるものとの説が有力でした。しかし、その後の研究から殺菌力が発生期の酸素の量に必ずしも比例していないということがわかってきて、現在では次亜塩素酸ナトリウムの殺菌のメカニズムは、「発生期の酸素」によるものではなく、「次亜塩素酸(HClO)」自身が細菌の細胞壁や細胞膜、細胞組織の化学的性質を変化させたり、分解させ、細菌の活動に欠くことのできない「酵素」を破壊するためであることがわかりました(図-6)。

次亜塩素酸ナトリウムの生化学的研究には、塩素を使った多くの研究がされていますが、これは、塩素が水に溶け込んだとき、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンに解離し、次亜塩素酸のほとんどが殺菌に働き、その反応は次亜塩素酸ナトリウムを水に溶かし込んだときとまったく同様の解離なので、多くの塩素を使用しての研究結果は次亜塩素酸ナトリウムを使用しての結果と同等の結果とみなされています。

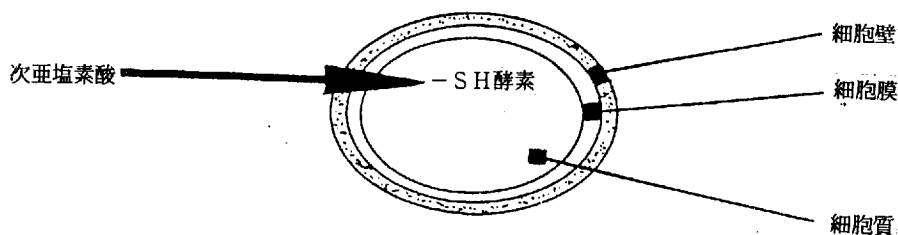
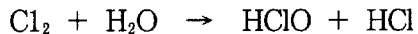


図-6 次亜塩素酸の細胞破壊モデル

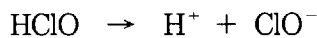
7. 殺菌力とpH／温度の関係

7.1 殺菌力とpHの関係

塩素ガスは水と作用して、



となり、さらに



に解離します。すなわち、水素イオン (H^+) と次亜塩素酸イオン (ClO^-) とになります。このイオン化は、溶液の酸度あるいはアルカリ度、つまり、溶液の pH によって左右されます (図-7)。

pH が高いときは ClO^- が増加し、 HClO が減少していると殺菌力は減少します。Babbitt は、pH10 では、pH5 より 150 倍の有効塩素量を使用しなければ、同程度の殺菌効果は得られないとしています。また、温度 20℃、有効塩素濃度 25ppm の溶液を使用した場合、pH が 6 以下ではじめて全有効塩素のほぼ 100% が HClO として存在するので、pH が 10.4 で 1,000ppm の溶液と、これをさらにうすめて 20ppm としたときの pH が 8.3 の場合の溶液を比較すると、20ppm の方が遥かに強力な殺菌力を示しているとしています。

塩素殺菌を行うときはできるだけ遊離アルカリの減少をはかり、pH による安定度を許すかぎり最低にすること、すなわち pH を 5 付近にすることにより、殺菌速度が高くなり、かつ殺菌力も強くなります。

また、次亜塩素酸ナトリウムは、強力な酸化剤であり、脂肪、タンパクやデンプンなど、各種の有機物と反応しますので、殺菌力も有機物である汚れが存在することによって低下します。

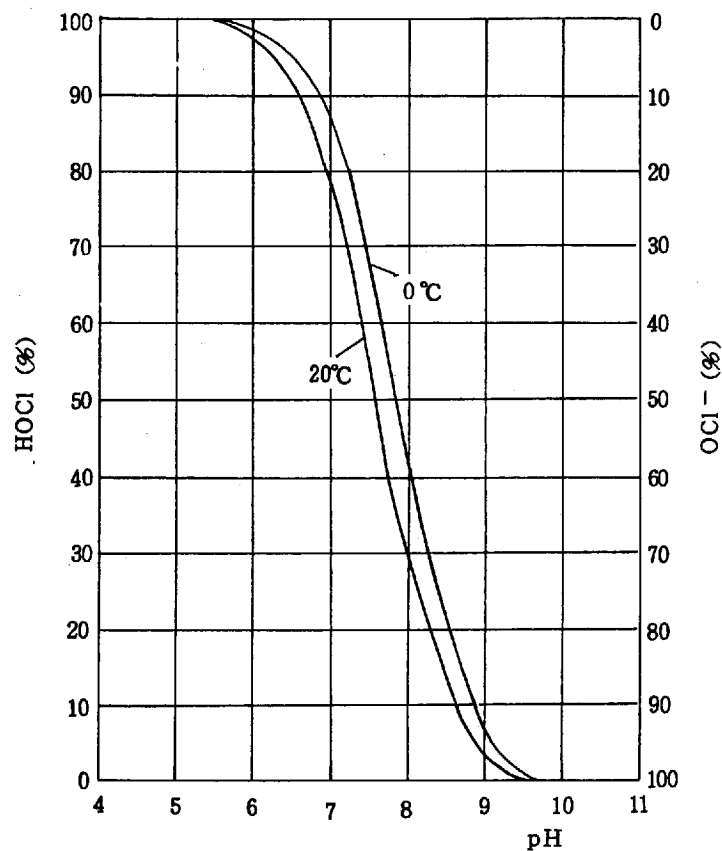


図-7 pH 値と水中の次亜塩素酸および次亜塩素酸イオンの分布

7.2 殺菌力と温度の関係

次亜塩素酸ナトリウムは、他の消毒剤と同様に、pH や時間、濃度により殺菌力は変わりますが、温度によっても変化します。通常、殺菌効果は温度の影響を受け、温度が高くなるにしたがって効果的となります。

図-8 は、pH が 6～8、はじめの塩素濃度が 20、10、5ppm の各条件で、*Bacillus coagulans* の胞子を 90% 死滅させるに要する有効塩素濃度と温度・時間との関係を示したものです。なお、表示が上、下 2 つあるのは、処理中の塩素濃度の分析値の変動範囲を示しています。

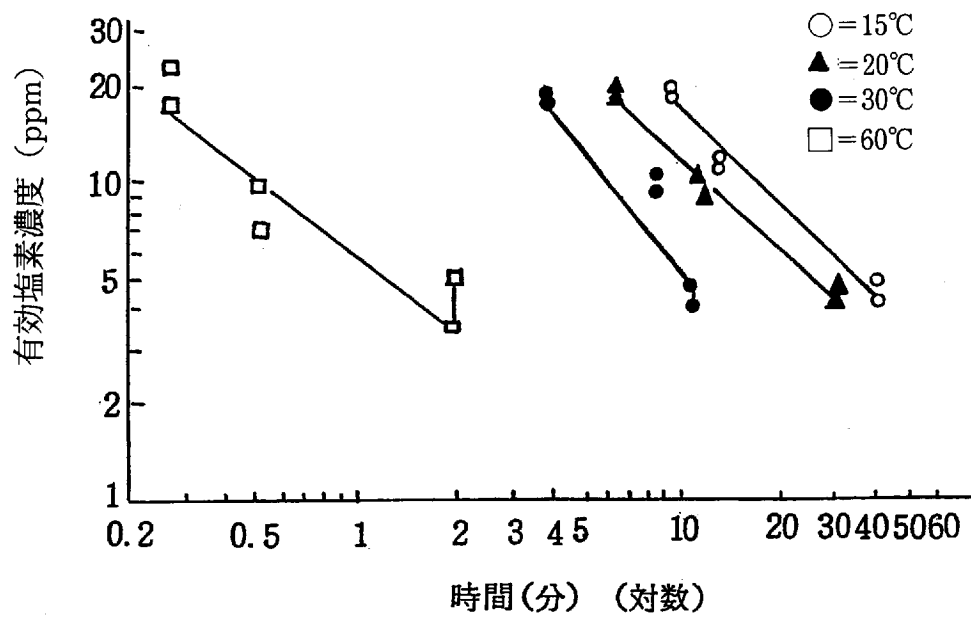


図-8 B. coagulans の孢子を90%死滅させるに
 要する有効塩素濃度と温度・時間との関係

8. 各種細菌に対する殺菌効果

次亜塩素酸ナトリウムの殺菌効果は多少選択的であって、大腸菌系統のもの、すなわち消化器系伝染病原菌に特に有効に働くことがわかっています（表－2～表－5 参照）。このことから、飲用水を含む食品衛生の分野に、次亜塩素酸ナトリウムが広く使用されています。

次に、大腸菌に絞って殺菌力と pH の関係を示したのが表－6 です。20℃において大腸菌（O-6）に対するNaClOの殺菌力を示しています。

なお、小児まひ、脳炎、流行性肝炎などのウイルス、その他の病原菌に対する次亜塩素酸ナトリウムの消毒力に関しては表－7 に示します。

また、次亜塩素酸ナトリウムなど塩素系殺菌剤で消毒したときに、いったん死滅したとみられた細菌が、時間とともに再び増殖する復活現象がみられることがあります。この原因は明らかではありませんが、例えば、次亜塩素酸ナトリウムは、芽胞（Spore）を有する菌には有効ではなく、芽胞が後に増殖するため、またはいったん弱った細菌が生活力を回復するため、あるいは何らかの物質で表面が保護されていて、生き残った菌が増殖するため、などの原因が考えられます。

表－2 大腸菌に対する殺菌効果

検 体	NaClO 6% 原液				
希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000
時間 1 分	—				
2	—	—	+	+	+
3	—	—	+	+	+
5	—	—	—	—	+
10	—	—	—	—	+
15	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—

表－３ ブドウ球菌に対する殺菌効果

検 体	NaClO 6% 原液				
希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000
時間 1分	－	－	＋	＋	＋
2	－	－	＋	＋	＋
3	－	－	＋	＋	＋
5	－	－	＋	＋	＋
10	－	－	＋	＋	＋
15	－	－	＋	＋	＋
20	－	－	＋	＋	＋

表－４ チフス菌に対する殺菌効果

検 体	NaClO 6% 原液				
希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000
時間 1分	－				
2	－	－	＋	＋	＋
3	－	－	－	＋	＋
5	－	－	－	－	＋
10	－	－	－	－	－
15	－	－	－	－	－
20	－	－	－	－	－

表－５ 赤痢菌に対する殺菌効果

検 体	NaClO 6% 原液				
希釈倍数	1,000	5,000	10,000	20,000	50,000
時間 1分	－				
2	－	－	＋	＋	＋
3	－	－	－	＋	＋
5	－	－	－	－	＋
10	－	－	－	－	－
15	－	－	－	－	－
20	－	－	－	－	－

表－6 大腸菌に対する殺菌力とpH

【pH5.8】

	5	10	30	60	90	120 秒
1.0 ppm	－	－	－	－	－	－
0.5	－	－	－	－	－	－
0.2	－	－	－	－	－	－
0.1	＋	＋	＋	＋	＋	－
0.05	＋	＋	＋	＋	＋	＋
対 照	＋	＋	＋	＋	＋	＋

【pH8.0】

	5	10	30	60	90	120 秒
1.0 ppm	－	－	－	－	－	－
0.5	－	－	－	－	－	－
0.2	＋	＋	＋	－	－	－
0.1	＋	＋	＋	＋	＋	＋
0.05	＋	＋	＋	＋	＋	＋
対 照	＋	＋	＋	＋	＋	＋

【pH8.6】

	5	10	30	60	90	120 秒
2.0 ppm	－	－	－	－	－	－
1.0	－	－	－	－	－	－
0.8	－	－	－	－	－	－
0.5	－	－	－	－	－	－
0.2	＋	＋	＋	＋	＋	－
対 照	＋	＋	＋	＋	＋	＋

表-7 病原菌に対する次亜塩素酸ナトリウムの殺菌力

種 類		濃度ppm	時間 min	効 果	年代	実験者
ウ イ ル ス	小児まひ I 型	1.65	2.5	有	1958年	Weidenkopf
	”	0.39	5.0	有	”	”
	”	0.10	20.0	有	”	”
	”	0.20	10.0	有	1946	Ridenour
	脳 炎	0.90	25.0	有	1945	Kempf
	”	0.60	25.0	無	”	”
	流行性肝炎	15.00	30.0	有	1945	Neefe
増 殖 細 菌	大 腸 菌	0.055	1.0	有	1943	Butterfied
	チ フ ス	0.1-0.29	10.0	有	”	”
	増 殖 細 菌	0.2	30.0	有	1956	Snow
原 生 動 物	赤痢アメーバ	60.0	5.0	有	1956	Snow

9. 人体／魚類への毒性

次亜塩素酸ナトリウムによる人体への影響については、多くの研究結果があり、通常の殺菌・漂白の目的での使用量ではそれほど害は認められません。しかし、食品工場等で高濃度希釈液を用いるとき、あるいは長時間連続使用する際は、換気に注意するとともに、皮膚の損傷等の問題も起こり得るので、皮膚や目に触れないよう十分な注意が必要です（表－8）。

もし、使用中、目にしみたり、せき込んだり、あるいは気分が悪くなったときは、使用を止めてその場から離れ、洗眼、うがいなどをすることが大切です。また、使用后、皮膚や衣服の水洗を十分行い、特に目に入った時は、水で15分以上洗眼し、医師に相談することが大切です。また、万一飲み込んだ場合は、牛乳や生卵を飲ませ、医師に相談することが大切です。また、使用時、あやまって酸性の液と混ぜた場合は、有害な塩素ガスが発生するので、このようなことが無いように職場の全員に注意しておかねばなりません。

参考のために、巻末に日本ソーダ工業会が作成した次亜塩素酸ナトリウムのMSDS（製品安全データシート）のモデルを添付しました。

表－8 有害性情報

刺激性	有
急性毒性	マウス経口LD ₅₀ 雄 6.8ml/kg（有効塩素10%） 雌 5.8ml/kg（有効塩素10%）
慢性毒性	無
発ガン性	無

魚類に対しては、濃度によっては呼吸器系統の障害により致死させるので、魚類への使用は避けなければなりません（表－9）。

表－9 魚類に対する毒性濃度（LC₅₀）

金 魚	0.15 ～ 0.3ppm
鮒	0.5ppm
鯉	0.33 ～ 2.0ppm

10. 選択のポイント

10.1 不純物の少ないもの

次亜塩素酸ナトリウムを食品に使用する場合は、あくまでも、その食品が摂取され人体内に入ることも念頭におかねばなりません。このため、不純物の極力少ないものを選ぶことが大切です。このため、常に品質検査に留意し、検査成績書（図－9 参照）などで性状を把握しておくことが重要です。また不純物が多いと、次亜塩素酸ナトリウム自体の安定度が悪くなります。

その際注意をしておくことは、分析表や品質管理表などに表示する数値の扱いで、それぞれの分析法には、検出限界値が存在します。その意味をよく理解しておくことが大切です。

なお、次亜塩素酸ナトリウムの主な規格としては、下記がありますので参考にしてください。

①第7版食品添加物公定書：成分規格

有効塩素4.0%以上を含む。無～淡緑黄色の液体で、塩素の臭いがある。

②日本水道規格：JWWA K-120, 1999：水道用次亜塩素酸ナトリウムの規格（表－10）。

表－10 次亜塩素酸ナトリウムの日本水道規格

外観	淡黄色の透明な液体
有効塩素 %	5 以上
遊離アルカリ %	2 以下
砒素(As) ppm	0.2 以下
カドミウム(Cd) ppm	0.5 以下
鉛(Pb) ppm	0.5 以下
水銀(Hg) ppm	0.1 以下
クロム(Cr) ppm	1 以下

図-9 試験報告書の一例

試 験 報 告

No. _____

年 月 日

〇〇〇〇〇〇〇〇試験検査所 ㊤

住所：□□□□□□□□□□

電話：□□□□□□□□□□

1. 依頼者 殿
2. 受 付 年 月 日
3. 試 料 次亜塩素酸ナトリウム 1点
4. 結 果

試 験 項 目	結 果	試 験 方 法
比 重 (20/4℃)		うきばかり法
pH (20℃)		ガラス電極法
有 効 塩 素 (%)		ヨウ素滴定法
水酸化ナトリウム(NaOH) (%)		中和滴定法
炭酸ナトリウム(Na ₂ CO ₃) (%)		中和滴定法
塩化ナトリウム(NaCl) (%)		硝酸銀滴定法
不 溶 分 (%)		重量法
全クロム(T-Cr) (mg/kg)		原子吸光法(標準添加法)
アルキル水銀(R-Hg) (mg/kg)		EDC-GC法
総 水 銀(T-Hg) (mg/kg)		原子吸光法(還元気化循環法)
カドミウム(Cd) (mg/kg)		原子吸光法(DDTC-MIBK法)
鉛(Pb) (mg/kg)		原子吸光法(DDTC-MIBK法)
六価クロム(Cr ⁶⁺) (mg/kg)		原子吸光法(TOA-MIBK法)
シ ア ン(CN) (mg/kg)		ECD-GC法
ひ 素(As) (mg/kg)		ECD-GC法
PCB (mg/kg)		ECD-GC法
有機りん(O-P) (mg/kg)		FPD-GC法

-以上-

10.2 安定性のよいもの

前章で述べたように、次亜塩素酸ナトリウムの安定性に影響する因子としては、原料等からの不純物の混入が考えられ、分解を速める触媒として作用する可能性があります。このほか、安定度に関係する因子として、①薬品の濃度 ②アルカリ度または pH ③温度 ④光線などの影響が考えられます。

① 薬品の濃度の影響

次亜塩素酸ナトリウム製品は、5～12%前後の濃度のものが多いようです。時々、濃度を確認をすることが大切です。

② アルカリ度または pH の影響

次亜塩素酸ナトリウムは、アルカリが過剰に存在すると安定であり、pH が下がるにつれて不安定になります。このため、次亜塩素酸ナトリウムは、一般に pH が 12 以上で製造されていますので、その程度のものを選択する必要があり、時々 pH をチェックすることが大切です。

③ 温度の影響

次亜塩素酸ナトリウムは、一般的には 15℃をこえると分解しはじめ、20℃をこえると分解が促進されることがありますので、保管や輸送状況をよく調べる必要があります。市販品の次亜塩素酸ナトリウムのなかには、開栓すると漏洩音がするものがありますが、これは次亜塩素酸ナトリウムが、温度条件のみではありませんが、分解して酸素ガスを発生したために起こる現象です。

④ 光線の影響

「5. 性状と分解の種類」の項でも述べましたように、次亜塩素酸ナトリウムは光化学分解を起こすので、遮光された容器で梱包され、かつ冷暗所で保管されているものが望まれます。

10.3 簡単な選択ポイント

この選択方法は、純度の高い次亜塩素酸ナトリウムを現象面からとらえようとするもので、正確なものではありませんが、ある程度の判断材料にはなります。

- ① 四季を問わず、容器の膨張現象を起こさないもの。
- ② 開缶時に、ガスが抜ける音がしないもの。
- ③ 直射日光下におかれたとき、短時間で多くの気泡壁をつくらないもの（ただし、次亜塩素酸ナトリウムは光化学分解をするので、良質なものでも、長時間おくと時には気泡壁は発生します）。
- ④ 透明容器に入れ、すかして観察したとき、淡黄緑色透明なものであること。
- ⑤ 家庭用品品質表示法などに準じた適切な表示があること。

以上は現象的な製品判定なので正確なものではありませんが、選択方法の参考としてとりあげてみました。次亜塩素酸ナトリウムを選択する場合、十分な観察と研究が必要であることを念頭に入れて選ぶことが大切です。

11. 食品衛生面での使用

次亜塩素酸ナトリウムは先に記しましたように、塩素または水酸化ナトリウムの長所、短所を有していますので、使用に際して良質なものを選ぶと同時に、使用目的をよく検討することが大切です。また、使用対象物を十分洗浄してから、最終処理剤として正しい希釈濃度で使用します。

食品衛生面に次亜塩素酸ナトリウムを使用する目的としては、食中毒の予防を中心とした微生物の化学的制御と漂白があげられます。

代表的な適用方法としては、次のようなものがあります。

11.1 食品原材料の殺菌処理

原材料の殺菌処理を目的として使用するときは、原材料が次亜塩素酸ナトリウムに対応できるものであるか否かを吟味するとともに、「10.2 安定性のよいもの」の項でも述べましたように、次亜塩素酸ナトリウムの当初の性能を、使用する時も保っているかどうか、よく吟味した上で使用することが大切です。このためには、残留塩素を測定すると同時に、その残留塩素が遊離型か結合型かを知る必要があります。なお、残留塩素については 33 頁の「言葉の解説」欄を参考にしてください。

<主な使用例>

卵殻、鶏肉、鮮魚、生鮮野菜、果物など通常よく下洗いした後、10～300ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 30 秒から 5 分間浸漬させてからよくすすぎます。

11.2 製造器具・機器の殺菌・漂白処理

多くの食品業界では、近年、製造器具・機器の材質については化学的見地の上に立って、よく吟味したものを使用してはいますが、まだ十分とはいえません。次亜塩素酸ナトリウムを使用するときにも、よくその材質を調査し、次亜塩素酸ナトリウムによって化学的変化を生じないものかどうかを調査した上で、十分注意して使用することが大切です。

なお、各種合成樹脂及び金属片を次亜塩素酸ナトリウム液（1％、6％）に常温で 91 日間浸漬した場合の耐蝕テストの結果を表-11 に示します。

<主な使用例>

ベルトコンベアー、作業台ダスター、ミキサー、作業用具、ソフトクリームフリーザー、

チョッパーなどの殺菌処理には、洗剤などでよく洗浄し脂肪分や汚れなどを除いた後水洗いし、その後、50～120ppmの希釈次亜塩素酸ナトリウム液に5～10分間、作業終了時または開始時に浸漬します。フキンやダスターなどは水切れのよい木綿製のものを使用し、100～200ppmの希釈次亜塩素酸ナトリウム液に5～10分間浸漬すると殺菌・漂白されます。

11.3 作業場内の殺菌処理

一般的には前項（11.2 項）に準じて行います。

<主な使用例>

作業場内の床や壁、冷蔵庫内の床や天井、壁、排水溝などをよく洗浄処理した後、次亜塩素酸ナトリウム液を作業開始時、終了時などに散布するか、100～200ppmの希釈次亜塩素酸ナトリウム液を塗布または散布することによって殺菌処理を行います。

表-11 次亜塩素酸ナトリウムに対する合成樹脂、金属の耐蝕テスト
(会員会社研究室データ)

試 料	次亜塩素酸ナトリウム	
	6 %	1 %
ABS樹脂	A	A
AS樹脂	C	C
エポキシ樹脂	B	A
ポリカーボネート	A	A
三フッ化樹脂	A	A
ポリエチレン	A	A
フェノール樹脂	C	A
アクリル	A	A
ポリプロピレン	A	A
ポリスチレン	A	A
テフロン	A	A
ユリア樹脂	C	B
ブチルゴム	B	B
ブナゴム (NBR)	C	B
ブナゴム (SBR)	C	C
天然ゴム	C	C
EPDM	C	C
ウレタンゴム	C	C
シリコンゴム	A	A
鉄	C	C
SUS-304	C	B
SUS-316	C	B
SUS-430	B	A
カーペンター20	C	B
モネル400	C	C
砲金	C	C
リン青銅	C	C
真鍮	C	C
タンタル	A	A
アルミニウム	C	C
ハステロイ-B	C	C

判定基準 A：使用可能 B：使用可といえども耐蝕性に欠ける

C：使用不可（著しく変色させることも含む）

試験方法 静的浸漬法（91日間：2,184時間）

11.4 靴・作業衣などの殺菌・漂白処理

作業場内で作業する人の動きは、作業場内における細菌の移動の大きな要因となることが多く、また、衛生に無関心、無見識な作業員の就業態度は、大きな事故を起こす恐れがあります。作業員に対して手袋や作業服、靴などを十分に殺菌処理することなど、衛生意識の徹底化が大切です。

<主な使用例>

長靴、軍手、作業着などを 120～200ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液でよく殺菌します。また、同時に漂白されるため、真っ白な作業衣や軍手を着用することによって清潔な雰囲気（作業態度）が得られます。

【参考】次亜塩素酸ナトリウムの対繊維適用性

使用可能なもの ⇒ もめん・麻・レーヨン・ポリエステルなどの
白物衣料

使用不可能なもの ⇒ 毛・絹・ナイロン・アセテート・ウレタンと
これらの混紡品、色・柄物衣料

11.5 食品製造水の殺菌処理

最近では、井戸水など地下水を利用し、生産水に使用する例は少なくなっていますが、各都道府県で定める食品衛生条令、水道法施行規則第 16 条で定める水の消毒に関する規定によって、地下水は消毒済みのものを用います。水道水でも高置水槽、受水槽に一度受けてから用いるときは、年に一回の水槽清掃と月に一度の水質検査を必ず行います。

水の消毒には、次亜塩素酸ナトリウムを注入する滅菌機を設置し、常に末端の給水栓において、遊離残留塩素を 0.1ppm 以上（結合残留塩素で 0.4ppm 以上）保持できるようにすることが必要です。

12. 医療衛生面での使用

次亜塩素酸ナトリウムは、院内感染の予防薬剤として、医療器具やリネン類の消毒などに用いられています。特に、HB ウイルスの消毒には、使用方法の簡便さから適用例が多く見られます。

この適用方法については、WHO technical report series (No.512, 1973) のなかで規定されており、この規定を受けて、わが国でも各種の実験が行われ、次亜塩素酸ナトリウムの HB ウイルスに対する消毒効果が多く報告されています。

12.1 医療器具の消毒

「11.2 製造器具・機器の殺菌・漂白処理」の項でも述べましたが、使用対象物の材質をよく調査し、次亜塩素酸ナトリウムによる化学的変化のおそれのないものに対して用いることが重要です。

<使用方法>

よく洗浄し水洗いした後、200ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 10 分間浸漬します。

12.2 白衣、リネン類の消毒と漂白

色物の変色したり漂白されたりするので、注意が必要です。

<使用方法>

よく洗浄し水洗いした後、300～600ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に10～20分間浸漬し、その後水でよくすすぎ、乾燥させます。

12.3 HBウイルスの消毒

WHO technical report series や厚生省肝炎連絡協議会 B 型肝炎研究班の B 型肝炎医療機関内感染対策ガイドラインに記載されている消毒方法に準じて紹介します。また、これらの作業時は、デイスポーザブル手袋を使用することとなっています。

＜使用方法＞

○リネン類の消毒

[血液に強く汚染されている場合]

使用後ビニール袋に入れ、所定の洗浄箇所で洗浄後 10,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 1 時間以上浸漬し、すすぎ洗いをします。なお消毒濃度が高いため、リネン類を損ねることがあります。

[汚染の疑いがある場合]

使用後ビニール袋に入れ、所定の洗浄箇所で洗浄後 1,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 1 時間以上浸漬し、すすぎ洗いをします。

○非金属の器具類の消毒

直接、10,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 1 時間以上浸漬し、十分すすぎ洗いをします。

○室内、手術室、分娩台、床、浴槽などの消毒

直接、10,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液で清拭し、1 時間以上したら清水にて拭きます。

○血液検体の消毒

10,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に投入し、8 時間以上経過してから適切な処分をします。

○飲食器具の消毒

残し物がある場合もありますが、できるだけとり除き、1,000ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液に 1 時間以上浸した後、すすぎ洗いをします。

13. その他の使用

13.1 飲用水の消毒

水道法施行規則第16条第3号に、「……給水栓における水が、遊離残留塩素を0.1ppm（結合残留塩素の場合は、0.4ppm）以上保持するように塩素消毒をすること……」とされています。また、（財）日本水道協会では、飲用水の消毒に使用する次亜塩素酸ナトリウムの品質を、日本水道協会規格「水道用次亜塩素酸ナトリウム」（JWWA K-120, 1999）で定めており、それに適合する品質の物を使用するよう指示していますので、これらの規格を満足するものを用いて飲用水の消毒を行います。

13.2 遊泳プールの水の消毒

厚生省生活衛生局長通知「遊泳プールの衛生基準について」にて、遊泳プールの水の消毒に関する基準があり、水中の残留塩素濃度が下限値0.4ppm上限値1.0ppmの間を保持するよう消毒することが定められています。この基準に沿って消毒を行えばよいわけですが、現在では、自動的に水中の残留塩素濃度を測定し、定められた濃度を維持する全自動滅菌装置も市場に出回っているので、それを利用すると大きな省力化が図れます。

14. おわりに

「殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム」と題して、食品衛生面を中心に次亜塩素酸ナトリウムの実体を説明してきました。いわゆる微生物制御の問題は、まず衛生的な環境作りと一人一人の衛生知識の自覚が最も大きな要因であり、その上で、正しい理解の上に立って適切な殺菌剤を適切に使用していくことが大切です。

すでに述べましたように、次亜塩素酸ナトリウムは塩素と水酸化ナトリウムの長所と短所を兼ね備えています。これらの点を十分理解するためにこの小冊子が少しでも参考になり、私たちの生活環境がより衛生的に維持されるならば、幸いに存じます。

なお、この小冊子は日本食品洗剤衛生協会の洗剤・漂白剤委員会の中に設けた編集小委員会で作成したものです。まとめるに当たり、株式会社オーヤラックスの浅野俊雄氏、鶴見曹達株式会社の猪子正憲氏に特にお世話になりました。また、製品安全データシート(MSDS)につきましては、日本ソーダ工業会に種々ご教示いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

内容的にまだ不十分な点が多々あるかと思しますので、皆様方のご意見、ご叱正を賜りたく存じます。また、参考になる情報等がありましたら、ご連絡をいただければ幸いです。それらを参考にして、今後とも節目ごとに刊行していきたいと考えています。

今後とも、ご指導ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。

言葉の解説

①残留塩素濃度とは

残留塩素濃度とは、水に塩素が入ると水中に混在する有機物やその他の酸化されやすい物質により、塩素が酸化・分解のために消費されますが、その後に水に残る塩素のことをいい、塩素単体の遊離型とアンモニア化合物等と塩素が結合した結合型があります。結合型は作用が弱いので、消毒に際しては投入量を多くし、浸漬時間を長くとる必要があります。

通常、残留塩素は、残留塩素測定器またはクロール試験紙にて測定します。

②ppm とは (mg/L と同義語)

Part Per Million の略で、百万分の 1 量を指す単位数。すなわち 6 % の次亜塩素酸ナトリウム原液を用いて 100ppm の液を作る場合は

$$1\% = 10,000\text{ppm} \text{ ですから } 60,000\text{ppm} \div 100\text{ppm} = 600 \text{ 倍}$$

次に、12%次亜塩素酸ナトリウム原液の場合は

$$120,000\text{ppm} \div 100\text{ppm} = 1,200 \text{ 倍}$$

に希釈すれば 100ppm の希釈次亜塩素酸ナトリウム液が得られます。

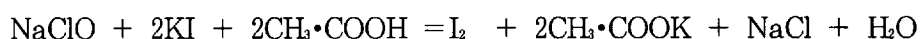
③有効塩素とは

サラン粉、高度サラン粉、次亜塩素酸ナトリウム液などの酸化数 I の塩素イオンすなわち塩素 (I) イオンを含有する化合物で、漂白(酸化)などの使用目的に有効に働く塩素を「有効塩素」と言います。

ところで、塩素を含有する化合物であれば、すべて有効塩素があり、漂白力(酸化力)を発揮する訳ではありません。例えば、食塩 (NaCl) の塩化物イオン (Cl⁻) は有効塩素ではありません。各種の塩素化合物のうち、漂白力(酸化力)を発揮するのは、水に溶かした場合に、次亜塩素酸 (HClO) を生成するタイプの化合物です。

HClOは水の中で塩素 (I) イオンと水酸化物イオン (OH⁻) とが結合した形です。HClOにおける塩素の酸化数は I です。HClOが酸化剤として働いた場合、Clの酸化数は I → - I に変化し、その差は I - (- I) = II となります。塩素分子の Cl₂ の酸化数は 0 ですが、Cl₂が酸化剤として働いた場合、Cl₂の酸化数は Cl₂ → 2Cl⁻ となり、II だけ変化します。従って、次亜塩素酸 (HClO) と単体塩素 (Cl₂) は、酸化剤としての能力 (有効塩素量) は同じになります。

ちなみに、次亜塩素酸ナトリウム中の有効塩素 (available chlorine) とは、次の反応で遊離するヨウ素に対応する塩素量を表したものです。



この反応で遊離したヨウ素 (I₂) 量をチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定して、有効塩素量を求めます。

0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム標準液の 1 mlは、有効塩素 3.545mgに相当します。

【参考図書・文献】

化学的殺菌（次亜塩素酸ナトリウム）による微生物制御とその技術

浅野 俊雄（株式会社オーヤラックス 社内資料）

食品工業の洗浄と殺菌：衛生技術会（1979）

好井久雄ら：「食品微生物学」技報堂 P.400（1971）

ソーダ工業 製品安全データシート集：日本ソーダ工業会（1993）

家政学事典：日本家政学会（1990）

Green & Stumpf：The mode of Action of chlorine, Jour.AWWA.Vol.38
1301（1946）

諏訪通法：「塩素消毒の生化学メカニズム」日本水道協会雑誌抄録

Babbitt & Doland：Water Supply Engineering, Fifth edition. McGraw-Hill,
P.509（1955）

Rudolph, A.S., &Levine, M.J., “Factors” Affecting the germicidal
Efficiency of Hypochlorite solution, ”Bulletin 150, Iowa State
Experiment Station” 1941

参 考 資 料

次亜塩素酸ナトリウムの 製品安全データシート (MSDS)

次亜塩素酸ナトリウムなどの化学製品は、産業界で広く使用されていますが、取扱を誤ると予期せぬ健康障害や環境汚染の事態を引き起こす可能性があります。このため、厚生労働省（当時の厚生省、労働省）、経済産業省（当時の通商産業省）の行政指導の形で、環境・安全・健康面に関する情報を産業界のユーザーに提供する制度を設け、平成5年よりスタートしています。

ここに記載した次亜塩素酸ナトリウムの製品安全データシート（MSDS）のモデルは、日本ソーダ工業会が作成したものです。このシートはあくまでもモデルであり、実際には関連各企業がこのモデルを参考にして、それぞれの製品に合致した独自のシートを作成することになります。

製品安全データシート（食洗協モデル案）

製造者情報

会 社	
住 所	
担当部門	担当者
電話番号	FAX番号
緊急連絡先	電話番号

作成 平成 6 年 9 月 1 日

改訂 平成 8 年 1 月 10 日

整理番号 【02】

製品名（化学名、商品名等）次亜塩素酸ナトリウム製剤「商品名」

物質の特定 単一製品・混合物の区別：混合物（主剤は次亜塩素酸ナトリウム）
 化学名：主剤 次亜塩素酸ナトリウム（水酸化ナトリウムを*%含む）
 成分及び含有量：次亜塩素酸ナトリウム 有効塩素 *%
 化学式：NaClO
 官報公示整理番号：化審法（既存化学物質1-237） 安衛法：番号なし
 CAS No. : 7681-52-9
 国連分類：クラス 8（腐食性物質、容器等級 3） 国連番号：1791
 （水酸化ナトリウム：クラス 8 腐食性物質、国連番号：1824）

危険・有害性の分類

分類の名称：腐食性物質

危険 性：酸と接触すると分解して有害な塩素ガスを発生する。金属類、天然繊維類のほとんどのものを腐食する。

有害 性：1) 腐食性は水酸化ナトリウムに匹敵し、皮膚、粘膜を刺激する。
 2) 眼に入ると強い刺激があり、すぐ洗い流さないと角膜が侵される。手当が遅れたり、処置が適当でないと視力が下がったり、失明する可能性がある。
 3) 皮膚に長時間接触すると刺激により炎症、皮膚炎、湿疹を生じる。
 4) 次亜塩素酸ナトリウム液のミストを吸収すると気道粘膜を刺激し、しわがれ声、咽喉部の灼熱感、疼痛、激しい咳、肺浮腫を生ずる。
 5) 誤って飲み込んだ場合、口腔、食道、胃部の灼熱、疼痛、まれには食道、胃に穿孔を生ずることもある。
 6) 酸と接触して発生した塩素ガスが皮膚に接触すると炎症を起こす。
 また、吸入すると呼吸困難となり、多量の場合は死に至ることもある。

環境影響：特記すべき情報なし。

応急措置	眼に入った場合：次亜塩素酸ナトリウムの液や、有害な塩素ガスが目に入った場合は、直ちに多量の水で15分以上洗眼し、眼科医の診断を受ける。なお洗眼する場合、清浄な微温湯が容易に得られる場合は疼痛を軽減する点で冷水洗浄よりも効果がある。 皮膚に付着した場合：誤って人体や衣服についた場合は直ちに多量の水で洗い流す。異状のある場合は医師の診断を受ける。 吸入した場合：ガスを吸い込んだ場合、咳がでる程度の時は新鮮な空気の風通しのよい所で体を楽にして休息させる。重症のときは移動させた後、直ちに医師を呼んでその指示に従う。 飲み込んだ場合：1) 希釈液をなめたり、一口飲んだ場合は、すぐに水で口をすすぎ、コップ一杯程度の水、牛乳あるいは生卵を飲ませ、様子がいつもと違う場合は医師に相談する。 2) 原液を飲んだ場合は、直ちに多量の水、牛乳あるいは生卵を飲ませ、医師に相談する。酸性あるいは炭酸飲料を飲ませたり、無理に吐かせてはいけない。意識のない場合は口から何も与えない。 その他 なお、使用中、眼にしみたり、せき込んだり、気分が悪くなった時は使用をやめて、その場から離れ、洗眼やうがいをする。
------	---

火災時の措置	消火方法：製品自体は不燃物。周辺火災に対して、容器を安全な場所に移動するか、又は容器に注水して冷却する。 消火剤：当該物質を巻き込んだ周辺の火災には適切な消火剤を使用する。
--------	--

漏出時の措置	漏れたときは、人体や衣服を損傷するので、触れないよう注意しながら多量の水で洗い流す。また、容器類は常時点検し、漏れのないように努める。酸による中和は、有毒な塩素ガスが発生するのでしてはいけない。
--------	--

取扱い 及び 保管上 の注意	取扱い：1) 作業時は保護具を着用する。 2) キャップを開けるときは、原液が飛び出さないように注意する。容器を移動する時はキャップをしっかり閉める。緩んでいると液が跳ねて眼や皮膚に付く恐れがある。 3) 他の容器への詰め替えは、液が漏れないように注意しながら、清浄な専用容器に移す。その容器には商品名、使用方法、注意事項を明記しておく。 4) 用途以外には使用しない。 5) 重金属などの異物の混入や液温の上昇は分解を促進し、液が噴出することがあるので注意する。 6) 作業中の換気に注意する。 7) 他の洗浄剤・薬剤との併用は避ける。 8) 希釈する場合は水を使用し、熱水は使用しない。 9) 貯蔵場所及び取扱場所の付近には洗眼、手洗い装置を設ける。
-------------------------	--

- 10) 誤って酸と混合したときは、直ちに大量の水で洗い流す。周囲に水酸化ナトリウムなどのアルカリ性物質がある場合にはこれを加えてアルカリ性に戻し、塩素ガスの発生を食い止める。大量の塩素ガスが周辺に拡散する恐れのあるときは、関係者に連絡するとともに、風上に避難する。
- 11) 使い終わった容器はよく洗ってから処理する。

- 保管：1) 直射日光を避けて冷暗所（なるべく20℃以下）に保管する。
 2) 漏れた場合を仮定し、人的、物的被害を最小限にとどめる場所を選び、定位置で保管する。
 3) 長期間保管すると有効塩素が低下する。特に紫外線の影響が大きい。

暴露防止措置 管理濃度：設定されていない。
 許容濃度：日本産業衛生学会（1994年度版） 記載されていない。
 ACGIH（1994～1995年度版） 記載されていない。
 設備対策：直接取り扱う場所では換気をよくする。なお多量に扱う場合は局所排気装置や、全体排気装置、手洗い設備、洗眼設備を設けることが望ましい。
 保護具：通常はゴム手袋、ゴム前掛、安全靴、保護眼鏡等。扱う量によっては、呼吸用保護具。

物理／化学的性質 外観等：無色～淡緑黄色の透明液体で、特有の塩素系臭気がある。
 比重：（各社記載）
 pH：（各社記載）
 溶解度：水に易溶
 分解性：常温で徐々に分解して酸素と食塩を生じる。

危険性情報（安定性・反応性）

引火点：なし 発火点：なし 爆発限界：なし
 可燃性：なし 発火性：なし 酸化性：あり（危険性を伴うほどのものではない）
 自己反応性・爆発性：なし
 安定性：空気、熱、光（特に紫外線）、金属等に極めて不安定で、放置すると徐々に分解し有効塩素を失う。
 反応性：酸と反応して有害な塩素ガスを発生する。金属に対して強い腐食性がある。

有害性情報 急性毒性：マウス経口 LD₅₀=雄6.8ml/kg 雌5.8ml/kg（有効塩素10%）
 亜急性毒性：F-344ラットに飲料水として投与した場合、2週間の投与で0.25%以上の濃度群において、また13週間の投与では0.2%以上で、著しい体重抑制がみられた。

環境影響情報 分解性：水中で徐々に分解する。
 魚毒性：12%次亜塩素酸ナトリウムについて
 アメリカヤナギバエ TLm(96時間) 59mg/L
 小エビ TLm(96時間) 52.0mg/L
 蓄積性、その他については特記すべき情報はない。

廃棄上の注意 使い終わった容器は残留物の有無を確かめ、水洗後廃棄する。水質汚濁防止法の排出基準に従うこと。

輸送上の注意・直射日光下での輸送は温度が上昇して分解が促進されるので好ましくない。遠距離輸送についても同様である。

- ・酸類との混載を避ける。
- ・キャップのあるところを上にして積載する。
- ・運搬に際しては容器に漏れのないことを確かめて、転倒、落下、損傷がないよう積み込み、荷くずれの防止を確実にを行う。
- ・その他適用法令の定めるところに従う。

適 用 法 令	・船舶安全法	危告示別表第 3	腐食性物質
	・海防法	ばら積み運送	有害液体物質 C類(15重量%以下) (個品運送は該当しない)
	・港則法	第12条	腐食性物質
	・航空法	告示別表第11	腐食性物質
	・食品衛生法	規則別表第 2	食品添加物 (殺菌料)

そ の 他 記載内容の問合せ先

会 社 名

住 所

担当部門

電話番号

担 当 者

FAX番号

参考文献

- 1) 日本化学会編「化学防災指針」、丸善 (1980)
- 2) 日本ソーダ工業会編「安全衛生手帳1992」
- 3) 東京連合防火協会編「危険物データブック」、丸善 (1988)
- 4) 日本ソーダ工業会編「次亜塩素酸ソーダ輸送設備取扱マニュアル」(1990)
- 5) 古川ら、衛生試験所報告、98、62 (1980)
- 6) 門馬ら、食品衛生学雑誌 27、553-560 (1986)
- 7) ギュンター・ホンメル編、新居六郎訳「危険物ハンドブック」シュプリング・フェアラーク東京株式会社 (1991)
- 8) 日本食品洗浄剤衛生協会 殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム
- 9) 日本ソーダ工業会 製品安全データシート (次亜塩素酸ナトリウム)
- 10) 日本食品添加物協会 製品安全データシート (次亜塩素酸ナトリウム)

【注意】

- この情報は新しい知見及び試験等により改正されることがあります。
- 記載内容は現時点で入手できた資料や情報に基づいて作成しておりますが、情報の正確さ、完全性を保証するものではありません。
- 注意事項は通常の取り扱いを対象としたものですが、特別な取り扱いをする場合には、新たに用途・用法に適した安全対策を講じた上で実施願います。
- すべての化学品には未知の有害性があり得るため、取り扱いには細心の注意が必要です。ご使用者各位の責任において、安全な使用条件を設定くださるようお願い申し上げます。

追補版

次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価

1. はじめに

最近の食品でのさまざまな食中毒事件、および食品業界における HACCP の導入などにより、次亜塩素酸ナトリウム関連製品は今後一層の使用量の増加が予想されます。この物質の使用量の増加に伴って、その社会的な効用とともに、環境への影響も理解を深めていく必要があります。

このような状況の中、当協会として、次亜塩素酸ナトリウム関連製品に関して、その環境への影響の情報提供を積極的に行なっていくことは重要と考えております。

国外に目を向けると、米国石鹼洗剤工業会（SDA）および欧州石鹼洗剤工業会（AISE）から、いずれも 1997 年に次亜塩素酸ナトリウム（AISE は次亜塩素酸）に関して、環境リスクアセスメント（総説）が公表され、次亜塩素酸ナトリウムの環境への影響に対する情報公開が進められています。

当協会ではこれまでに、次亜塩素酸ナトリウム関連製品に関して、本冊子の他、シリーズ 13「食品衛生に活躍する厨房用（台所用）殺菌・漂白剤の Q&A」、およびシリーズ 16「生食用野菜・果物の洗浄・殺菌処理方法について」の中で、商品に関連する情報を提供してきましたが、今回、「環境へ排出された際の影響」に関する情報を追加することにしました。

追補内容は、上述した欧米における報告の一部紹介（毒性評価等）と、当協会の技術・環境専門委員会ワーキンググループでの調査結果です。後者の検討は上記米国および欧州の報告を参考にして、業界の使用量の情報を基に、日本において環境へ排出された際の影響の様子を、次亜塩素酸ナトリウムの分解即ち半減期情報からシミュレーションしたものです。

次亜塩素酸ナトリウムに由来する副生成物の生成、あるいは、実環境中における次亜塩素酸ナトリウムの存在状態の把握等、まだまだ解明しなければならない課題は多く残されておりますが、次亜塩素酸ナトリウムの環境影響に関しリスク・コミュニケーションの充実を図るため、情報提供・公表することと致しました。今後もより一層の情報収集および調査を行い、次亜塩素酸ナトリウムの環境影響について適切な情報提供を進めていく所存でおります。

2. 評価対象とした条件設定など

今回次亜塩素酸ナトリウムの環境影響評価に際し、評価対象は次亜塩素酸ナトリウム本体と致しました。

次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の殺菌効果発現は、「次亜塩素酸 (HClO)」による細胞壁、細胞膜あるいは細胞組織への傷害作用によるものと考えられます。次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) が水へ溶解した際には、次亜塩素酸 (HClO) と次亜塩素酸イオン (ClO^-) に解離し、解離状態は pH により変化することが知られています。より正確な環境リスク評価を行なうには、化学形態に配慮した評価が必要と考えられますが、実際の環境中での次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の化学形態を捉えることは極めて難しいので、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 本体を評価対象物質としております。

また、評価対象範囲とする次亜塩素酸ナトリウム総量は、ソーダ工業会が集計する出荷量中、当協会が取り扱う「石鹼洗剤用」、並びに水環境への廃棄をも考慮に入れ、「上下水道用」および「水処理・廃水処理用」との合算値を評価の対象としました。その他の工業用途に使用される次亜塩素酸ナトリウムは、各使用事業所内において適切な処理を経た後、環境中に排出されるものと考えられ、除外しました。

3. 水生生物に対する影響

私たちが殺菌・消毒剤として使用している次亜塩素酸ナトリウムが、環境水系に放出された際、水系に生息している生物への影響はどの程度のものなのかを複数の生物について調査しました。本冊子9章に記載している魚に加え、魚の餌となるミジンコ、またミジンコの餌となるクロレラ等について、生態系での食物連鎖を考慮に入れ既存の試験結果を調査し、表-1にまとめました。

ここで用いている試験方法は、所定の濃度の次亜塩素酸ナトリウム液に、試験生物を一定期間生育し、その生存や行動への影響を観察するものです。

今回の調査結果の中で、生態系モデルを実験室で再現させた「マイクロコズム」による試験結果が、国際的に最も信頼性の高い報告として採用されています。即ち、水生生物へ影響を及ぼすことのない次亜塩素酸ナトリウムの濃度は、6 $\mu\text{g/L}$ と考えられています。

表-1 次亜塩素酸ナトリウムの生態影響（淡水産生物）

試験生物	試験生物種	指 標	影響濃度 ($\mu\text{g/L}$)	引用文献
魚 類	ニジマス（幼魚）	96 時間 LC ₅₀	60	Heath (1978)
無脊椎動物 （甲殻類）	オオミジンコ	48 時間 EC ₅₀	20	Unilever (1992)
	ニセネコゼミジンコ	24 時間 LC ₅₀	5	Taylor (1993)
藻 類	クロレラ	20 時間 IC ₂₇	200	Kott (1969)
マイクロコズム		28 日間 NOEC	6	Pratt (1988)

欧州石鹼洗剤工業会技術資料、1997 年より引用

【用語の解説】

EC ₅₀	: 半数影響濃度	試験生物の半数が影響を受ける濃度
LC ₅₀	: 半数致死濃度	試験液中の試験生物の半数が死亡する濃度
IC ₂₇	: 生長阻害濃度	試験藻類の生長が 27%抑制される濃度
NOEC	: 無 影 響 濃 度	影響が観察されなかった最大試験濃度
マイクロコズム	: 微小生態系	実験室で擬似的に再現させたモデル生態系

4. 排水中での推定濃度とリスク評価

現在使用されている次亜塩素酸ナトリウムが、日本の環境水系に放出された際、水環境中での濃度はどの程度になるのか、次のような観点から推定を試みました（表－2）。

表－2 次亜塩素酸ナトリウムの排水中における推定濃度

次亜塩素酸ナトリウム排出量		
評価対象総出荷量	343,115 t/年	
石鹼・洗剤用	52,737 t/年 ¹⁾	
上下水道用	249,298 t/年 ¹⁾	
水処理・廃水処理用	41,080 t/年 ¹⁾	
有効成分	12 %	
したがって、排出量は		
343,115 t/年×12%	=	41,174 t/年 となります

日本における生活用水排水量		
一人当たりが使用する水量	323 L/人/日 ²⁾	
日本の人口	12,696 万人 ³⁾	
したがって、日本における年間生活用水排出量は		
323 L/人/日×12,696 万人×365 日	となります	

次亜塩素酸ナトリウムの排水中推定濃度		
	41,174 t/年	
	323 L/人/日×12,696 万人×365 日	= 2,751 μg/L となります

1) 2000 年（H12）ソーダ工業薬品出荷および自家消費実績（ソーダ工業会）

2) 1998 年（H10）生活用水の使用量

（平成 13 年版「日本の水資源」国土交通省水資源部水資源調査室）

3) 2001 年 3 月 1 日付（H13）総務省統計局統計センター人口推計調査結果

その結果、日本全国で使用される次亜塩素酸ナトリウムが、全人口の水使用量で希釈されたと仮定すると、およそ 3,000 μg/L 程度の濃度となります。

一方、次亜塩素酸ナトリウムが使用され、排水された際次亜塩素酸ナトリウム自身が半分の量になるまでの時間（半減期）は、約 0.6 分とする報告（欧州石鹼洗剤工業会技術資料、1997 年）を引用して、次のようなシミュレーションを試みました。

排水中推定濃度	2,751 $\mu\text{g/L}$
水生生物への無影響濃度（許容濃度）	6 $\mu\text{g/L}$
次亜塩素酸ナトリウムの半減期	0.6 分 ⁴⁾

許容濃度以下となる時間（ τ ）は次の式で表され

$$2,751 \mu\text{g/L} \times (1/2)^{\tau/0.6} \leq 6 \mu\text{g/L}$$

$$\tau \geq 5.3 \text{ 分となります}$$

4) 下水道中における半減期（欧州石鹼洗剤工業会技術資料、1997 年）

この結果は、全国で使用される次亜塩素酸ナトリウムが水環境中に存在したとしても、5 分程度で水生生物に対して影響を及ぼさない濃度まで分解してしまうことを意味します。

また、欧州石鹼洗剤工業会は、仮想データ（下水道滞留時間：1 時間、アンモニア濃度：36mg/L、有機物量：300mg/L 等）に基づく動態モデルから、有効塩素濃度 8,000 $\mu\text{g/L}$ の次亜塩素酸ナトリウムが、下水道終末においては $1 \times 10^{-32} \mu\text{g/L}$ にまで激減することも報告しています。

更に、Topping（1985）は下水処理場に 10,700 $\mu\text{g/L}$ の次亜塩素酸ナトリウムを添加したところ、2 分以内に消失したことを報告しています。

したがって、使用後の次亜塩素酸ナトリウムが存在する周辺環境（有機物量等）に左右されるものの、次亜塩素酸ナトリウム自身の急速な分解・消失により、水生生物への影響は急激に減少するものと推定されます。

5. まとめ

次亜塩素酸ナトリウムの水生生物への無影響濃度と排水中推定濃度、更に次亜塩素酸ナトリウム自身の半減期を指標に環境リスク評価をシミュレートしてみました。

次亜塩素酸ナトリウムの水生生物への無影響濃度と、排水中推定濃度とを単純に比較してしまうと、排水中推定濃度が随分高いように思われます。

しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムは存在する周囲の環境によって容易に分解することが知られています。熱や日光、また、水中の汚濁物質とも反応し、急速に分解します。殺菌・消毒剤として使用された次亜塩素酸ナトリウムは、次亜塩素酸として、本来の目的である殺菌力を発現、あるいは、種々の有機物を酸化分解して、使用後速やかに消失するものと考えられます。今回のシミュレーション結果は、このような次亜塩素酸ナトリウム自身の分解・消失挙動と一致する結果となったものと考えます。

次亜塩素酸ナトリウムはこれまで1世紀以上にも渡り、優れた殺菌・消毒剤として多くの国々で環境生物への不具合を生ずることなく使用されています。今回の調査結果から日本においても、次亜塩素酸ナトリウムによる環境影響を生ずることは、極めて低いものであると推定されます。

【参考文献 等】

- Association Internationale de la Savonnerie, de la Détergence et des Produits d'Entretien (A.I.S.E.) Technical Task Force HYPOCHLORITE
“BENEFITS AND SAFETY ASPECTS OF HYPOCHLORITE FORMULATED IN DOMESTIC PRODUCTS” (1997).
- Heath, A.G. Influence of chlorine form and ambient temperature on the toxicity of intermittent chlorination to freshwater fish. In: Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects, Vol.2, R.L. Jolley et al., eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, p.123-133 (1978).
- Unilever. Ecotoxicology study report: the acute toxicity of sodium hypochlorite solution to *Daphnia magna* (1992).
- Taylor, P.A. An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to *Ceriodaphnia dubia*. Environ. Toxicol. Chem. 12, 925-930 (1993).
- Kott, Y. and Edlis, J. Effect of halogens on algae-I. *Chlorella sorokiniana*. Wat. Res. 3, 251-256 (1969).
- Pratt, J.R., Bowers, N.J., Niederlehner, B.R. & Cairns, J. Effect of chlorine on microbial communities in naturally derived microcosms. Environ. Toxicol. Chem. 7: 679-687 (1988).
- 2000年度 (H12) ソーダ工業薬品出荷および自家消費実績 (ソーダ工業会)
- 1998年 (H10) 生活用水の使用量 (平成13年版「日本の水資源」国土交通省 水資源部 水資源調査室)
<http://www.mlit.go.jp/tochimizushigen/mizsei/hakusyo/h13/index.htm>
- 2001年3月1日付 (H13)・日本の人口 総務省統計局統計センター 人口推計 調査結果
<http://www.stat.go.jp/data/jinsui/2.htm>
- Toppling, B.W. Sodiumhypochlorite and the formation of chlorinated organics. Bioconsequence Section. Unilever Research, Port Sunlight Laboratory (1985).

【食洗協シリーズ No. 6】

殺菌・消毒に活躍する次亜塩素酸ナトリウム

平成6年3月発行

平成8年1月改訂

平成13年8月改訂

平成16年2月改訂

日本食品洗浄剤衛生協会（略称食洗協）

住所 〒150-0001 東京都渋谷区神宮前2-6-1

食品衛生センター内

TEL 03-3403-2922

FAX 03-3403-2924

E-mail : shokusen@rc4.so-net.ne.jp

URL : <http://www.shokusen.jp>